



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 850 713 B 1**

⑩ **DE 697 04 697 T 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 23 B 5/24
F 02 K 1/82

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 697 04 697.4
⑤⑥ Europäisches Aktenzeichen: 97 403 079.3
⑤⑥ Europäischer Anmeldetag: 18. 12. 1997
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 1. 7. 1998
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 2. 5. 2001
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 6. 12. 2001

- ③⑩ Unionspriorität:
9616047 26. 12. 1996 FR
- ⑦③ Patentinhaber:
Aerospatiale Matra, Paris, FR
- ⑦④ Vertreter:
Hagemann, Braun & Held, 81679 München
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE, CH, DE, ES, GB, IT, LI, NL, SE

- ⑦② Erfinder:
Fages, Jacques, 93170 Bagnolet, FR

- ⑤④ Methode und Einrichtung zum thermischen und mechanischen Schutz einer Oberfläche

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 04 697 T 2

BEST AVAILABLE COPY

DE 697 04 697 T 2

97 403 079.3

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum thermischen Schutz gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und wie sie aus
5 der EP-A-0 398 787 bekannt ist.

Insbesondere betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zum thermischen Schutz und ein Verfahren zur Herstellung derselben, die zum Schutz struktureller Oberflächen bestimmt ist,
10 welche einer erosiven Strömung von (korrosiven oder nicht-korrosiven) Gasen großer Geschwindigkeit und hoher Temperatur und starken Vibrationen, welche insbesondere der Funktion inhärent sind, ausgesetzt sind.

Es ist anzumerken, daß diese Strömung hoher Geschwindigkeit in dem Sinne relativ ist, als es sich um eine Bewegung eines Fahrzeugs in einer Gasatmosphäre handeln kann oder, umgekehrt, um eine Gasströmung großer Geschwindigkeit in Bezug auf eine ortsfeste Struktur, beispielsweise im Inneren von
20 Vortriebsdüsen.

Um eine Oberfläche gegenüber einer solchen Strömung zu schützen, weicht man gegenwärtig auf einen ablativen (oder einer Ablation unterziehbaren) thermischen Schutz aus, d.h. auf eine Verkleidung, die die Oberfläche schützt, wobei sich selbst
25 aufbraucht. Diese Art von Schutz ist natürlich nur im Fall von Belastungen kurzer Dauer (in der Praxis höchstens einige Zehntelsekunden) einsetzbar.

Meist bestehen die thermischen Schutzschichten der gegen eine erosive Strömung zu schützenden Strukturen aus Verbunden mit organischen, organisch-metallischen oder mineralischen Bindern, welche Verstärkungen in Form von Pulvern, Fasern, organischen oder mineralischen Geweben umfassen können. Unter der

Wirkung heißer Gase erfährt das Material, welches einer Ablation unterziehbar ist, das Phänomen der thermischen Zersetzung. Diese thermische Zersetzung wird von einem Abbau der Kohlenstoffkette oder Organo-Silicium-Kette des Binders begleitet, was die Schlacke in der Masse spröde und brüchig macht. Um dieses Brüchigmachen zu vermeiden, wird die thermische Schutzschicht gegenwärtig gemäß verschiedenen Techniken armiert.

- 10 Es ist tatsächlich bekannt, daß bei einem Material dieser Art, das einer Ablation unterziehbar ist und das der Erosion heißer Gase und Vibrationen ausgesetzt ist, die Ablation verringert wird, wenn das Material armiert ist. Die in das Isoliermaterial eingelassene Armierung kann metallisch oder
15 nicht-metallisch, gewebeartig oder faserartig sein. Die Ablation ist um so schwächer, je stärker die faser- oder gewebeartige Verstärkung in der Matrix senkrecht zur Richtung der Gase verankert und ausgerichtet ist, während die Wärmeübertragung umso leichter ist, wenn die Verstärkung in Richtung
20 der Gase ausgerichtet ist. Es scheint tatsächlich, daß die faser- oder gewebeartigen Verstärkungen sich als thermisch weniger isolierend herausstellen als die isolierende Matrix.

Es sind zwei große Verfahrensarten bekannt, um Materialien
25 für thermischen Schutz herzustellen:

- gemäß einer ersten Verfahrensart wird eine Kompression einer mit Harz präimprägnierten Faserverstärkungsmasse unter sehr hohem Druck (typischerweise mehrere zehn bar) durchgeführt; es handelt sich um eine Art Spritzgießen
30 dieser präimprägnierten Fasermasse zwischen zwei Halbformen;
- gemäß einer zweiten Verfahrensart wird ein Aufwickeln einer Faser eingesetzt, die mit einem Harz imprägniert

wird, vorzugsweise sogar im Verlauf des Arbeitsschritts des Aufwickelns.

Das Wicklungsverfahren zeigt den Vorteil, keine so hohen
5 Drücke zu benötigen, wie diejenigen, die beim Kompressions-
verfahren erforderlich sind. Das Wicklungsverfahren kann ei-
nen Schritt unter Druck beinhalten, aber der fragliche Druck
liegt typischerweise höchstens in der Größenordnung von 10
bar.

10

Beispiele thermischer Schutzvorrichtungen sind in den Druck-
vorschriften EP 0 174 886, EP 0 398 787, FR 2 652 036, EP
0 471 605 oder EP 0 501 861 gegeben, welche Erfindungen ent-
sprechen, die bei der Anmelderin ausgeführt wurden.

15

Die EP 0 174 886 betrifft somit einen thermischen Schutz,
welcher eine Isolierschicht aus polymerisiertem Harz umfaßt,
die auf der Oberfläche der zu schützenden Wand befestigt
wird. In dieser Schicht ist eine Armierung vorhanden, die ein
20 fransiges Netzwerk mit einem Maschenteil enthält, das der
erosiven Strömung ausgesetzt ist, und Fransen, welche mit ei-
ner vorgegebenen Neigung gegen die zu schützende Oberfläche
gerichtet sind. Sehr allgemein betrifft diese Druckschrift
den Schutz von hohlen Strukturen mit gleichförmigem erweiter-
25 barem Querschnitt.

Die EP 0 398 787 schlägt eine verbesserte Lösung in dem Sinne
vor, als es sich um einen thermischen Schutz handelt, der,
wie die vorstehende Lösung, eine hitzebeständige Armierung
30 aufweist, die von einer fransigen Matte mit einem Maschenteil
gebildet wird, der der erosiven Strömung ausgesetzt ist, und
mit Fransen, die dazu bestimmt sind, gegen die Wand der zu
schützenden Struktur gerichtet zu werden, wobei diese Armie-
rung in eine thermisch isolierende Matrix eingebettet ist.

Außerdem weist dieser thermische Schutz ein großmaschiges wärmebeständiges Gewebe auf, das parallel zum maschigen Teil der Armierung angeordnet ist, und unter dem Schutz dieser großen Maschen von den Fransen gekreuzt wird. Es ist Teil einer, vorzugsweise hitzebeständigen, Schutzschicht, die gegenüber den Enden der Fransen angeordnet ist, welche Schicht in der Praxis von einem gewickelten Faden oder Band gebildet wird, um das wärmebeständige Gewebe aufzuschrumpfen. Diese Schicht wird vorzugsweise nach der Aushärtung bei der Endbearbeitung der Schutzschicht entfernt, so daß sie in der Praxis bei der Verwendung des thermischen Schutzes nicht mehr besteht.

Gemäß der FR 2 652 036 wird eine thermische Schutzverkleidung vorgeschlagen, deren Struktur in dem Sinn verschieden ist, als sie eine Hauptschicht aufweist, die von einer Folge faseriger, wärmebeständiger Verstärkungstreifen gebildet wird, die zueinander im wesentlichen parallel sind, jedoch gegenüber der zu schützenden Oberfläche geneigt sind, zwischen die Isolierstreifen gesetzt sind, wobei die Hauptschicht durch mindestens eine Unterschicht 4 verdoppelt wird, welche entlang der zu schützenden Oberfläche verläuft und im wesentlichen von einem Isoliermaterial gebildet wird, das zu demjenigen der Isolierstreifen kompatibel ist. Die hitzebeständige faserige Verstärkung wird in der Praxis von einem Band gebildet. Die Unterschicht ist beispielsweise vom selben Isoliermaterial gebildet wie das, welches die Isolierstreifen bildet. Diese Unterschicht dient hauptsächlich dazu, die hitzebeständige faserige Verstärkung zu verankern, da diese bei der Herstellung der thermischen Schutzverkleidung am Boden von Rillen eingebunden ist, welche in dieser Unterschicht ausgebildet sind. Diese letztere kann auch anderen Funktionen dienen, wie z.B. dem Schutz gegen Röntgenstrahlung oder als Mehrfachisolation durch bienenwabenförmiges Material.

Eine dritte Art thermischen Schutzes wird in der EP 0 471 605 vorgeschlagen. Dieser thermische Schutz wird durch Wicklung wärmebeständiger Schlaufenfäden auf mehrere übereinander gelagerte Schichten um einen Dorn erreicht, der zeitweilig mit radialen Armierungs- und Verstärkungsnadeln versehen ist, ebenfalls aus wärmebeständigem Material, die dazu dienen, integrierender Bestandteil der Schutzschicht zu sein, wenn sie fertig ist.

10

Schließlich wird gemäß der EP 0 591 861 ein thermischer dreidimensionaler Schutz vorgeschlagen, wie im Fall der vorstehenden Druckschrift, der von einem Stapel imprägnierter Gewebe gebildet wird, die von Fasern aus hitzebeständigem Material gekreuzt werden.

15

Diese verschiedenen Lösungen erlaubten bestimmte Fortschritte. Dennoch besteht das Bedürfnis, über nicht-ablative thermische Schutzeinrichtungen mit organischen Bindern zu verfügen, die gleichzeitig einer erosiven Gasströmung großer Geschwindigkeit und beträchtlichen thermischen Angriffen standhalten, die entweder langfristig oder von gleich langer Dauer sind, für Elemente, deren Geometrie unveränderbar bleiben muß.

25

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, dieses Bedürfnis zu befriedigen.

Die Erfindung schlägt zu diesem Zweck eine Vorrichtung zum thermischen Schutz vor, welche dazu bestimmt ist, sich längs gegenüber einer äußeren, thermisch und mechanisch strengen Umgebung zu schützenden Oberfläche zu erstrecken, mit einer inneren Seite, die dazu bestimmt ist, gegen die zu schützende Oberfläche gerichtet zu sein, und einer äußeren Seite, die

30

dazu bestimmt ist, der äußeren Umgebung ausgesetzt zu sein, aufweisend eine Verbundschicht, die einen Mantel aufweist, welcher in eine Matrix aus einem organischen, thermisch isolierenden Material eingelassen ist, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine äußere Schicht aus Keramikmaterial, Metall- oder Halbmetallmaterial aufweist, zu der die äußere Seite gehört und die mit der Verbundschicht fest verbunden ist.

10 Somit kann erfindungsgemäß die äußere Schicht aus einem Keramikmaterial (beispielsweise Aluminiumoxid, Titandioxid, eventuell kombiniert mit Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Zirkon ($\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$), Spinell (MgO , Al_2O_3) etc., allein oder kombiniert) oder aus Metallmaterial (insbesondere Molybdän, Wolfram, Titan etc., allein oder kombiniert) und/oder aus Halbmetallmaterial (insbesondere Titankohlenstoff, Wolframcarbid etc., allein oder kombiniert) sein. Ganz allgemein kann es sich um
15 einzelne oder zusammengesetzte Elemente (Metalle, Oxide, Carbide, Nitride, Boride etc....), allein oder eventuell in Zusammensetzung, mit hohem Schmelzpunkt handeln, typischerweise
20 über 1.600°C , besonders etwa 2.000°C oder sogar 2.500°C .

Tatsächlich wurde bereits vorgeschlagen, der Verbundschicht eine zweite Schicht hinzuzufügen, wobei jene im allgemeinen
25 zwischen die Verbundschicht und die zu schützende Oberfläche geschichtet war. Die Erfindung lehrt hingegen, die Verbundschicht mit einer äußeren Schicht zu versehen, die direkt der äußeren aggressiven Umgebung ausgesetzt ist. Ein solcher Weg ist den Vorurteilen des Fachmanns entgegengesetzt, da die
30 vorstehend genannten Druckschriften ihn dazu führen, es als notwendig zu betrachten, für einen guten Halt des äußeren Teils des thermischen Schutzes über eine Verankerung in Dickenrichtung der Verbundschicht, in der Praxis über Streifen oder Bänder, zu verfügen. Es konnte jedoch ganz überraschend

festgestellt werden, daß eine spürbare Verbesserung des Widerstands gegenüber einer thermisch und mechanisch aggressiven Umgebung ohne Hilfe solcher transversaler Verstärkungen durch simples Hinzufügen einer äußeren Keramik-, Metall- oder Halbmethylschicht an die Verbundschicht erhalten werden kann. Tatsächlich war die Verwendung einer solchen äußeren Schicht an sich bekannt, jedoch nur in Kombination mit einer Oxidmatrix (siehe DE-C-3 638 658).

10 Gemäß bevorzugten Anordnungen der Erfindung:

- weist die Vorrichtung eine Verankerungszwischenschicht auf, welche zwischen der Verbundschicht und der äußeren Schicht aus Keramikmaterial, Metall- oder Halbmethylmaterial gelegen ist,
- 15 - weist der hitzebeständige Mantel einen maschigen Teil und Fransen auf, die mit diesem maschigen Teil fest verbunden sind,
- erstreckt sich der maschige Teil längs der inneren Oberfläche und erstrecken sich die Fransen zumindest teilweise in Richtung der äußeren Schicht,
- 20 - weisen die Fransen eine Neigung größer als 0, aber kleiner als 90°, vorzugsweise kleiner als 45°, beispielsweise zwischen 20 und 40°, in Bezug auf die innere und äußere Oberfläche auf,
- 25 - weist diese Vorrichtung zum thermischen Schutz eine Rotationsachse auf,
- ist der hitzebeständige Mantel aus Silicium, wobei die Matrix auf Phenolharz basiert,
- kann die äußere Schicht aus Keramikmaterial sein, das
30 beispielsweise aus einem oder mehreren Oxiden, wie Aluminiumoxid, Spinell (MgO , Al_2O_3), Zirkonoxid, eventuell kombiniert mit Kieselsäureanhydrid (Zirkon), Titandioxid etc..., allein oder in Mischung gebildet ist; es kann sich insbesondere um Aluminiumoxid, allein oder in Ver-

bindung mit Titandioxid (vorzugsweise in einem Verhältnis von 60/40 Gew.-%), oder auch mit Spinell oder Zirkonoxid handeln,

- kann die äußere Schicht auch ein Halbmetallmaterial (oder Metalloid), wie Clarbide, insbesondere Titancarbid und/oder Wolframcarbid sein,
- kann die äußere Schicht eine Schmelztemperatur von mehr als etwa 1.600°C, vorzugsweise von mehr als etwa 2.000°C, aufweisen,
- ist die äußere Schicht durch eine Kupferschicht mit der Verbundschicht verbunden.

Die Erfindung schlägt auch noch ein Verfahren zur Herstellung eines thermischen Schutzes vor, der dazu bestimmt ist, sich längs einer gegenüber einer äußeren, thermisch aggressiven Umgebung zu schützenden Oberfläche zu erstrecken, welches die folgenden Schritte aufweist:

- Herstellen einer Verbundschicht, welche einen hitzebeständigen Mantel aufweist, der in eine organische, thermisch isolierende Matrix eingebunden ist, wobei diese Verbundschicht eine Seite aufweist, die dazu bestimmt ist, gegenüber der zu schützenden Oberfläche zu liegen,
- zumindest indirektes Aufbringen einer äußeren Schicht aus Keramik-, Metall- oder Halbmetallmaterial, die eine äußere Seite definiert, welche dazu bestimmt ist, der thermisch aggressiven Umgebung ausgesetzt zu werden, auf diese Verbundschicht.

Gemäß anderen bevorzugten Anordnungen der Erfindung:

- wird die Verbundschicht durch Imprägnierung einer Verstärkung mit einem Harz, durch Aufbringen dieser imprägnierten Verstärkung auf eine Oberfläche und anschließender Polymerisation dieses Harzes hergestellt,

- wird diese imprägnierte Verstärkung durch Aufwickeln auf eine Rotationsoberfläche aufgebracht,
- wird diese imprägnierte Verstärkung durch Aufwickeln auf die zu schützende Oberfläche aufgebracht,
- 5 - ist die Verstärkung ein Netzwerk mit Fransen,
- wird die äußere Schicht so auf der Verbundschicht befestigt, daß die Fransen gegen diese äußere Schicht gerichtet sind,
- wird die Verbundschicht hergestellt, wobei den Fransen
10 eine Neigung größer als 0, jedoch kleiner als 90°, vorzugsweise kleiner als 45°, beispielsweise zwischen 20 und 40°, verliehen wird,
- wird die Verbundschicht durch Imprägnierung einer Verstärkung aus Kieselsäureanhydrid durch ein Phenolharz und anschließende Polymerisierung dieses Harzes hergestellt,
15
- wird die äußere Schicht aus einem Keramikmaterial auf der Basis von Aluminiumoxid hergestellt,
- wird die äußere Schicht aus einer Mischung von Aluminiumoxid und Titandioxid hergestellt,
- 20 - wird diese Mischung mit einem Verhältnis aus 60% Aluminiumoxid und 40% Titandioxid hergestellt,
- wird diese äußere Schicht aus Molybdän hergestellt,
- wird eine Kupferschicht auf die Verbundschicht vor dem Aufbringen der äußeren Schicht aufgebracht,
- 25 - wird die äußere Schicht mit Hilfe eines Plasmabrenners aufgebracht.

Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung hervor, die als nicht-beschränkendes
30 Beispiel anhand der beigefügten Zeichnungen gegeben wird, in denen:

- Fig. 1 eine perspektivische Schemaansicht einer Einrichtung zum Herstellen des Rohlings einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum thermischen Schutz durch Wicklung ist,

- Fig. 2 eine Seitenansicht eines Ausführungsbeispiels eines Mantels ist, der zum Einfügen in den Rohling bestimmt ist,
- Fig. 3 eine axiale Schnittansicht des Rohlings ist,
- 5 - Fig. 4 ein Flußdiagramm ist, das die Hauptschritte der Herstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum thermischen Schutz zeigt, und
- Fig. 5 eine axiale Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum thermischen Schutz ist.

10

Die Fig. 1 bis 3 entsprechen der ersten Phase der Herstellung einer Vorrichtung zum thermischen Schutz, die in der Herstellung eines Rohlings besteht.

- 15 Diese erste Phase besteht darin, auf einen Körper 1 eine Verstärkung 2 aufzuwickeln.

Der Körper 1 ist beispielsweise der Körper, der dafür bestimmt ist, durch die Vorrichtung zum thermischen Schutz geschützt zu werden. In einer Variante kann es sich auch um einen Zwischendorn handeln.

Der Körper 1 ist hier kegelstumpfförmig. In diesem Fall geschieht das Aufwickeln vorzugsweise in Richtung seines Abschnitts mit geringstem Durchmesser. Der Körper 1 wird zur
25 Rotation um seine Rotationsachse angetrieben.

Die Verstärkung 2 ist ein mit Fransen versehenes Netzwerk oder Textil, wie beispielsweise eine Borte, ein Besatz oder
30 ein Band mit Fransen.

Diese Verstärkung 2 weist, wie dies in Fig. 2 gezeigt ist, einen undeformierbaren maschigen Teil 2A auf, der Maschen kleiner Abmessung und Fransen oder Fasern 2B aufweist.

In der Praxis ist diese Verstärkung 2 anfänglich auf einer Haspel 3 gelagert.

5 Diese Verstärkung 2 wird im Prinzip im nicht-imprägnierten Zustand gelagert. Aus diesem Grund läuft die Verstärkung 2 vor der Aufwicklung auf den Körper 1 durch einen Imprägnierungsbehälter 4, in dem sie mit einem geeigneten Harz, das vorzugsweise polymerisierbar ist, imprägniert wird.

10

Dieser Imprägnierungsbehälter 4 weist vorzugsweise eine Führungsrinne 4A auf, die bei der Rotation des Körpers 1 um seine Achse eine Führung der Verstärkung 2 gewährleistet, so daß sich diese in Form von, vorzugsweise aneinanderstoßenden, Spiralen aufwickelt.

15

Eine (nicht gezeigte) Einrichtung zur Steuerung der Neigung ist vorgesehen, so daß den Fransen der Verstärkung eine beliebige Neigung verliehen wird (beispielsweise weniger als 45°, vorzugsweise zwischen 20° und 40°).

20

Wenn das Aufwickeln auf der gesamten nutzbaren Oberfläche des Körpers 1 ausgeführt worden ist, wird dieser Körper 1 mit seiner Wicklung in einen Druckkessel überführt, wo das Imprägnierungsharz der Verstärkung 2 gehärtet, in der Praxis polymerisiert, wird.

25

Der in Fig. 3 gezeigte Rohling stellt somit einen Körper 1 mit der Konizität α (Halbwinkel an der Spitze) dar, der mit einer Verbundschicht verkleidet ist, die Verstärkungen aufweist, welche mit Fransen 2B versehen sind, welche vorzugsweise in Richtung der entferntest gelegenen Stelle des Körpers 1 geneigt sind, mit einem Wicklungsschritt p auf einer Dicke e .

30

Die Stufen des Verfahrens sind allgemein an sich bekannt, beispielsweise aus der EP 0 174 886.

- 5 Wie dies aus Fig. 4 hervorgeht, weist die Herstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum thermischen Schutz nach einer Stufe 10 der Imprägnierung und der Aufwicklung und anschließend einer Stufe 20 der Polymerisierung, auf welche hin man den Rohling von Fig. 3 erhält, eine Stufe 30 der Herstellung und dann eine Stufe 40 auf, im Verlauf derer das Aufbringen einer Verkleidung ausgeführt wird.

Tatsächlich scheint es nach der Polymerisierung des Imprägnierungsharzes im allgemeinen notwendig zu sein, mit einem
15 Bringen des Körpers auf Endmaß durch maschinelle Bearbeitung fortzufahren, welche bis zu etwa der Hälfte der Dicke der polymerisierten Verbundschicht verbrauchen kann.

Die maschinelle Bearbeitung kann selbstverständlich mit Hilfe
20 der gleichen Drehmaschine 5 wie derjenigen, die in Fig. 1 für die Aufwicklung diente, verwirklicht werden.

Schließlich besteht die Stufe 40 darin, durch jedes geeignete Verfahren eine äußere Keramikbeschichtung 7 auf die Verbundschicht 6 nach der maschinellen Bearbeitung aufzubringen.
25

Je nach Bedarf kann zum Optimieren der Verbindung zwischen der Keramikschicht 7 und der Verbundschicht 6 eine Verankerungsunterschicht 8 zwischen diese beiden gesetzt werden.

30

Die Keramikschicht 7 ist dazu bestimmt, einer äußeren, thermischen aggressiven Umgebung ausgesetzt zu werden. Diese Keramikschicht ist vorzugsweise geglättet, um die Effekte der

mechanischen Abtragung und der thermischen Angriffe zu minimieren.

Wie dies in Fig. 5 dargestellt ist, weist eine Vorrichtung 9
5 zum thermischen Schutz eine innere Seite 9A, die dazu bestimmt ist, sich entlang einer zu schützenden Oberfläche zu erstrecken, und eine äußere Seite 9B auf, die dazu bestimmt ist, der äußeren Umgebung ausgesetzt zu werden. Diese Vorrichtung zum thermischen Schutz weist eine Verbundschicht 6
10 auf, die einen hitzebeständigen Mantel enthält, welcher in eine Matrix aus einem thermisch isolierenden Material eingebettet ist, und eine Keramikschicht 7, wobei die äußere Seite 9B einen Teil derselben bildet.

15 Vorzugsweise wird die Verstärkung 2, welche den Mantel bildet, von einer fransigen Verstärkung aus Kieselsäureanhydrid gebildet, während das polymerisierbare Harz ein, vorzugsweise beaufschlagtes, Phenolharz ist.

20 Beispielsweise entspricht die fransige Verstärkung aus Kieselsäureanhydrid folgenden Merkmalen:

- Höhe 25 mm,
- sechs Maschen pro Zentimeter,
- längenbezogene Masse 2,88 g/m,
- 25 - die Fransen und der maschige Teil sind aus einem Kieselsäureanhydridfaden von 80 Tex (d.h. 80 g/m) hergestellt,
- Kieselsäureanhydrid mit Bezugsnummer C 14.80Z20.QS13.

Solche fransigen Verstärkungen aus Kieselsäureanhydrid können
30 beispielsweise bei CRST (Beratung und Untersuchungen von textilen Substraten) in 21350 Gissey-le-Vieil bezogen werden.

Was die Matrix der Verbundschicht 6 betrifft, so ist sie vorzugsweise von einem Phenolharz der Bezugsnummer NORSOPHEN

1703 gebildet, die vorzugsweise mit einem Pulver auf der Basis von Zirkon beaufschlagt, beispielsweise stabilisiertes Zirkonoxid. Der Zusatz des Harzes kann jedenfalls wichtig sein, da dieser Zusatz beispielsweise ein- bis dreimal die
5 Masse des Harzes betragen kann.

Bei der Herstellung des Rohlings wird die fransige Verstärkung beispielsweise mit einem Schritt von 2 mm auf den Körper 1 aufgewickelt (dies entspricht für die Franse einer Dicke
10 von etwa der gleichen Größenordnung). Um eine gute Wicklung zu gewährleisten, wird diese fransige Verstärkung vorzugsweise unter Spannung gesetzt, beispielsweise in einer Größenordnung von 2 daN.

15 Wie dies in Fig. 1 angezeigt ist, wird die Imprägnierung der fransigen Verstärkung zunächst durch Eintauchen in den Imprägnierungsbehälter 4 verwirklicht, welcher eine Harzmasse enthält, die zuvor zusammen mit ihrem Zusatz hergestellt worden ist. Vorzugsweise wird diese Imprägnierung durch Aufbringung
20 einer zusätzlichen Harzlitze auf den Berührungspunkt der fransigen Verstärkung mit dem Körper im Verlauf der Wicklung selbst vervollständigt. Dieses Aufbringen kann mit Hilfe einer Extruderpistole jeder bekannten Art, beispielsweise vom Typ SEMCO, ausgeführt werden, die mit einer Patrone mit Düse
25 mit flachem Endstück (Bezugsnummer 220572) ausgestattet ist.

Vorzugsweise werden die beiden Imprägnierungsschritte mit Harzen verwirklicht, die zwei verschiedene Zusatzstoffniveaus aufweisen: Das Harz, in dem die Franse zunächst durch Tauchen
30 imprägniert wird, ist vorzugsweise weniger beaufschlagt als das Harz, das am Kontaktpunkt der fransigen Verstärkung auf den Körper 1 aufgebracht wird. Beispielsweise kann das Tauchimprägnierharz einen Zusatz von stabilisiertem Zirkonoxid enthalten, mit einer Masse, die im wesentlichen gleich

derjenigen des Harzes ist, während das zusätzliche Harz, das am Kontaktpunkt Franse/Körper aufgebracht wird, einen Zusatz aufweisen kann, der dreimal die Masse dieses Harzes beträgt.

5 Nach der Wicklung findet vorzugsweise das Einsetzen folgender Elemente statt:

- eines Glassauggewebes, das dazu dient, das überschüssige Harz zu absorbieren;
- 10 - einer Versteifungsschicht, die durch Wicklung eines Kohlenstoffadens mit Schrittweite 10 mm und einer Spannung von 0,5 dAN hergestellt wird, was den Vorteil des Zusammenhaltens der Einheit hat,
- und eines Aufblätterungsgewebes, beispielsweise des Typs Glasgewebe E Artikel Nr. 7628 der Firma HEXEL - 38630 Les
15 Avenièrès.

Die Polymerisierung des Rohlings wird beispielsweise im Inneren eines Druckkessels erreicht, dessen Druck 10 bar beträgt. Wenn der Körper 1 kegelstumpfförmig ist, wie dies in Fig. 1
20 dargestellt ist, wird dieser vorzugsweise in dem Druckkessel vertikal mit der Spitze nach oben positioniert.

Die eigentliche Polymerisierung wird beispielsweise durch Halten des Körpers oder Dorns 1 mit der Masse der imprägnierten Fransen während 12 Stunden auf 120°C, beispielsweise zwischen Übergangsbereichen des Anstiegs oder Abfalls der Temperatur von ungefähr 2 Stunden, erreicht.

Der Keramiküberzug 7 wird vorzugsweise durch thermisches
30 Spritzen verwirklicht, beispielsweise unter Einsatz des Plasmabrenners, der von der Firma PLETECH erhältlich ist, welche sich in F 94420 LE PLESSIS-TREVISE, Frankreich, befindet.

Dieser keramische Überzug basiert vorzugsweise auf Aluminiumoxid, genauer ausgedrückt auf Aluminiumoxid und Titandioxid, vorzugsweise gemäß einem Verhältnis von etwa 60/40 Gew.-%.

- 5 Um eine gute Verbindung zwischen dieser äußeren Schicht und der Matrix der Verbundschicht zu gewährleisten, beginnt der Arbeitsschritt des Ablagerns mit dem thermischen Aufspritzen einer Verankerungsunterschicht aus (im wesentlichen reinem) Kupfer, wobei das Kupfer sowohl mit dem Phenolharz als auch
10 mit dem Aluminiumoxid/Titandioxid gut kompatibel ist, auf die Verbundschicht.

- Für einen thermischen Schutz einer Dicke von 25 mm weist beispielsweise die Verbundschicht einer anfänglichen Dicke von
15 etwa 4 mm eine Dicke von etwa 2 mm nach der Bearbeitung auf, wobei die Verankerungsunterschicht aus Kupfer eine Dicke von etwa 0,1 mm aufweist, und die äußere Schicht aus Aluminiumoxid/Titandioxid eine Dicke von etwa 0,4 mm aufweist.

- 20 Das Glätten der äußeren Oberfläche der Keramikschicht entspricht vorzugsweise einem Ra-Wert von weniger oder gleich 1,6.

- Es ist zu erkennen, daß die Keramikschicht, die bei der Verwendung
25 direkt über eine begrenzte Zeitdauer einer erosiven Strömung ausgesetzt wird, trotz der Abwesenheit einer Verankerung in der Dicke der thermischen Schutzvorrichtung besteht.

- 30 Beispielhaft wurden Vergleichstests mit einem Gebläse unter Bedingungen, die einer Geschwindigkeit von etwa 1.400 m/s bei einer Höhe null während 10 Sekunden entsprechen, auf einem erfindungsgemäßen Rohling ausgeführt, der wie vorstehend angegeben hergestellt wurde, und auf einem Vergleichsrohling,

der lediglich eine identische Verbundschicht ohne jegliche äußere Schicht aufwies. Nach dem Test zeigte die Probe des Vergleichsrohrlings eine Erosion der Verbundschicht in der Größenordnung von 1 mm, während die Probe des erfindungsgemä-
5 ßen Rohrlings keine detektierbare Erosion aufwies. Dies zeigte deutlich die Effizienz der äußeren Keramikschicht.

Es ist insbesondere so, daß das vorstehend beschriebene Beispiel einer maschigen Verstärkung entspricht, deren Fransen
10 nach außen gerichtet sind. Die Erfindung deckt auch den Fall ab, daß der maschige Teil genau unterhalb der Keramikschicht ist, während die Fransen gegen die zu schützende Oberfläche gerichtet sind. Außerdem sind die Fransen nicht notwendigerweise ganz frei und von konstanter Länge: Es kann sich um ge-
15 schleifte bzw. gekräuselte Fransen oder um jeden anderen Fransen-Typ handeln, beispielsweise wie er in der EP 0 174 886 beschrieben ist. Gleichermaßen erstreckt sich die Erfindung auf den Fall, in dem, analog zur EP 0 398 787, ein hitzebeständiges Gewebe mit großen Maschen der maschigen Ver-
20 stärkung zugeordnet wird, oder auch, analog zur FR 2 652 036, die Verbundschicht eine Folge von Scheiben hitzebeständiger Verstärkungsfasern aufweist, die im wesentlichen parallel und in Bezug auf die zu schützende Oberfläche geneigt sind, zwischen welche Isolierscheiben geschichtet sind. Schließlich
25 kann eine übereinanderlagerung mehrerer Verbundschichten vorliegen.

Es kann zwischen der zu schützenden Oberfläche und der Verbundschicht 6, Bezugsquelle SODIEMA, 78140 Vélizy, eine Haupt-
30 unterschicht, beispielsweise REDUX 71 von CIBA-GEIGY, vorliegen, was den Zweck der Verstärkung der Haftung hat.

Zwischen der zu schützenden Oberfläche und der Verbundschicht 6 kann eine Unterschicht aus elastischem Material (Schaum-

stoff) vorliegen, was den Zweck hat, die aufgrund der Belastungen stattfindenden Deformationen zu absorbieren.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf den Fall eines starren
5 polymerisierbaren Harzes vom Polyimid-, organischen, phenolischen oder Polystyrolpyridin-Typ, eines semi-organischen Harzes (Silicon) oder eines Harzes mit Elastomer-Charakter (Silicon).

- 10 Die Erfindung erstreckt sich auch auf den Fall einer Verstärkung, welche nicht aus Kieselsäureanhydrid ist, sondern beispielsweise auf Keramikfasern (Siliciumcarbid) basiert.

Die äußere Keramikschicht kann in einer Variante aus den folgenden Materialien gebildet sein: Metallmaterialien (insbesondere Molybdän, Wolfram, Titan etc....), keramischen Materialien (Zirkonoxid, Zirkon, Spinell etc....), oder Halbmetallmaterialien (insbesondere Titan- und/oder Wolframcarbid).
Es handelt sich typischerweise um, möglicherweise zusammengesetzte, (Carbide, Oxide, Nitride oder Boride) Elemente, deren
20 Schmelztemperatur hoch ist (typischerweise über 1.600°C, oder auch über 2.000°C).

Es ist anzumerken, daß diese Materialien insbesondere die in
25 Tabelle 1 genannten Eigenschaften aufweisen.

TABELLE 1

Material	Chemische Formel	Schmelzpunkt °C	Lineare Dehnbarkeit $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Thermische Leitfähigkeit $\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$	Spezifische Wärme $\text{J}/\text{kg}^{\circ}\text{C}$
Aluminium-oxid	Al_2O_3	2050	8,0	4 bis 1315°C	1050
Zirkonoxid	ZrO_2	2700	7,5	3 bis 1315°C	590
Zirkon	$\text{ZrO}_2 + \dots \text{SiO}_2$	2500	4,5	4 bis 1200°C	630
Spinell	$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	2130	8,5	2 bis 1315°C	1050
Titancarbid	TiC	3140	6,9	40 bis 1100°C	1050
Wolfram-carbid	WC	2780	6,3	43,3 bis 1100°C	300
Bornitrid	BN	2721	7,5	26 bis 900°C	1570
Molybdän	Mo	2615	5,75 bis 1000°C	105 bis 1000°C	310 bis 1000°C
Wolfram	W	3400	4,6 bis 1000°C	111 bis 1000°C	151 bis 1000°C
Titan	Ti	1667	9,9 bis 800°C	13 bis 800°C	682 bis 800°C

Es ist festzustellen, daß bezüglich des Titans die Schmelz-
 5 temperatur oberhalb von etwa 2.000°C liegt und die lineare
 Dehnbarkeit kleiner als $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ist. Die Oxide, Carbide
 und Nitride und Ti weisen eine thermische Leitfähigkeit von
 weniger als $45 \text{ W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ auf, oder sogar kleiner als $15 \text{ W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$,
 oder sogar kleiner als $5 \text{ W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$.

10

Es versteht sich von selbst, daß die vorstehende Beschreibung
 nur als nicht-beschränkendes Beispiel gegeben wurde, und daß
 zahlreiche Varianten vom Fachmann vorgeschlagen werden kön-
 15 nen, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

* * *

97 403 079.3

5

Patentansprüche

1. Vorrichtung (9) zum thermischen Schutz, welche dazu bestimmt ist, sich längs einer gegenüber einer äußeren, thermisch und mechanisch strengen Umgebung zu schützenden Oberfläche zu erstrecken, mit einer inneren Seite (9A), die dazu bestimmt ist, gegen die zu schützende Oberfläche gerichtet zu sein, und einer äußeren Seite (9B), die dazu bestimmt ist, der äußeren Umgebung ausgesetzt zu sein, aufweisend eine Verbundschicht (6), die einen hitzebeständigen Mantel (2) aufweist, welcher in eine Matrix aus einem organischen, thermisch isolierenden Material eingelassen ist, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine äußere Schicht (7) aus einem Keramikmaterial, Metall- oder Halbmateri-
20 almaterial aufweist, zu der die äußere Seite gehört und die mit der Verbundschicht fest verbunden ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verankerungszwischenschicht (8) aufweist, welche
25 zwischen der Verbundschicht (6) und der äußeren Schicht (7) aus Keramikmaterial, Metall- oder Halbmateri-
30 almaterial gelegen ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der hitzebeständige Mantel einen maschigen Teil (2A) und Fransen (2B) aufweist, die mit diesem maschigen Teil fest verbunden sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich der maschige Teil (2A) längs der inneren Oberfläche (9A) erstreckt und sich die Fransen (2B) zumindest teilweise in
35 Richtung der Keramikschicht erstrecken.

31.07.01

5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fransen eine Neigung größer als 0, aber kleiner als 90°, vorzugsweise kleiner als 45°, in Bezug auf die innere und die äußere Oberfläche aufweisen.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese Vorrichtung zum thermischen Schutz eine Rotationsachse aufweist.

10

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der hitzebeständige Mantel aus Silicium ist, wobei die Matrix auf Phenolharz basiert.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht aus Keramikmaterial ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht auf Aluminiumoxid basiert.

20

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Keramikmaterial eine Mischung aus Aluminiumoxid und Titan- oder Zirkoniumdioxid oder Spinell ist und daß diese Schicht durch eine Kupferschicht mit der Verbundschicht verbunden ist.

25

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Keramikmaterial eine Mischung aus 60 % Aluminiumoxid und 40 % Titandioxid ist.

30

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht aus einem Metallmaterial ist, vorzugsweise auf der Basis von Molybdän oder Wolfram.

13. Verfahren zur Herstellung eines thermischen Schutzes nach Anspruch 1, der dazu bestimmt ist, sich längs einer gegenüber

35

einer äußeren, thermisch und mechanisch aggressiven Umgebung zu schützenden Oberfläche zu erstrecken, welches die folgenden Schritte aufweist:

- 5 - Herstellen einer Verbundschicht (6), welche einen hitzebeständigen Mantel (2) aufweist, der in eine organische, thermisch isolierende Matrix eingebettet ist, wobei diese Verbundschicht eine Seite aufweist, die dazu bestimmt ist, benachbart der zu schützenden Oberfläche zu liegen,
- 10 - zumindest indirektes Aufbringen einer äußeren Schicht (7) aus Keramik-, Metall- oder Halbmateriellmaterial, die eine äußere Seite (9B) definiert, welche dazu bestimmt ist, der thermisch und mechanisch aggressiven Umgebung ausgesetzt zu werden, auf diese Kompositschicht.

15 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundschicht durch Imprägnierung einer Verstärkung (2) mit einem Harz durch Aufbringen dieser imprägnierten Verstärkung auf eine Oberfläche und anschließender Polymerisation dieses Harzes hergestellt wird.

20 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß diese imprägnierte Verstärkung durch Aufwickeln auf eine Rotationsoberfläche aufgebracht wird.

25 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß diese imprägnierte Verstärkung durch Aufwickeln auf die zu schützende Oberfläche aufgebracht wird.

30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkung (2) ein Netzwerk mit Fransen ist.

35 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht so auf der Verbundschicht befestigt wird, daß die Fransen gegen diese äußere Schicht gerichtet sind.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundschicht dadurch hergestellt wird, daß den Fransen eine Neigung größer als 0, jedoch kleiner als 90°, vorzugsweise kleiner als 45°, verliehen wird.

5

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundschicht durch Imprägnierung einer Verstärkung aus Kieselsäureanhydrid durch ein Phenolharz und anschließender Polymerisierung dieses Harzes hergestellt wird.

10

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht aus einem Keramikmaterial auf der Basis von Aluminiumoxid hergestellt wird.

15

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß diese äußere Schicht aus einer Mischung von Aluminiumoxid und Titandioxid hergestellt wird.

20

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß diese Mischung mit einem Verhältnis aus 60 % Aluminiumoxid und 40 % Titandioxid hergestellt wird.

25

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß diese äußere Schicht aus einem Metallmaterial auf der Basis von Molybdän oder Wolfram hergestellt wird.

30

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der äußeren Schicht eine Kupferschicht auf die Verbundschicht aufgebracht wird.

35

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht durch thermisches Spritzen aufgebracht wird.

27. Rotationskörper mit einer äußeren Oberfläche, die dazu bestimmt ist, zumindest unter den Bedingungen, die einer Ge-

31.07.01

schwindigkeit von etwa 1400 m/s bei einer Höhe 0 während 10 Sekunden entsprechen, einer Gasströmung ausgesetzt zu werden, und der mit einer thermischen Schutzvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 ausgestattet ist.

0850713

31.07.01

1/2

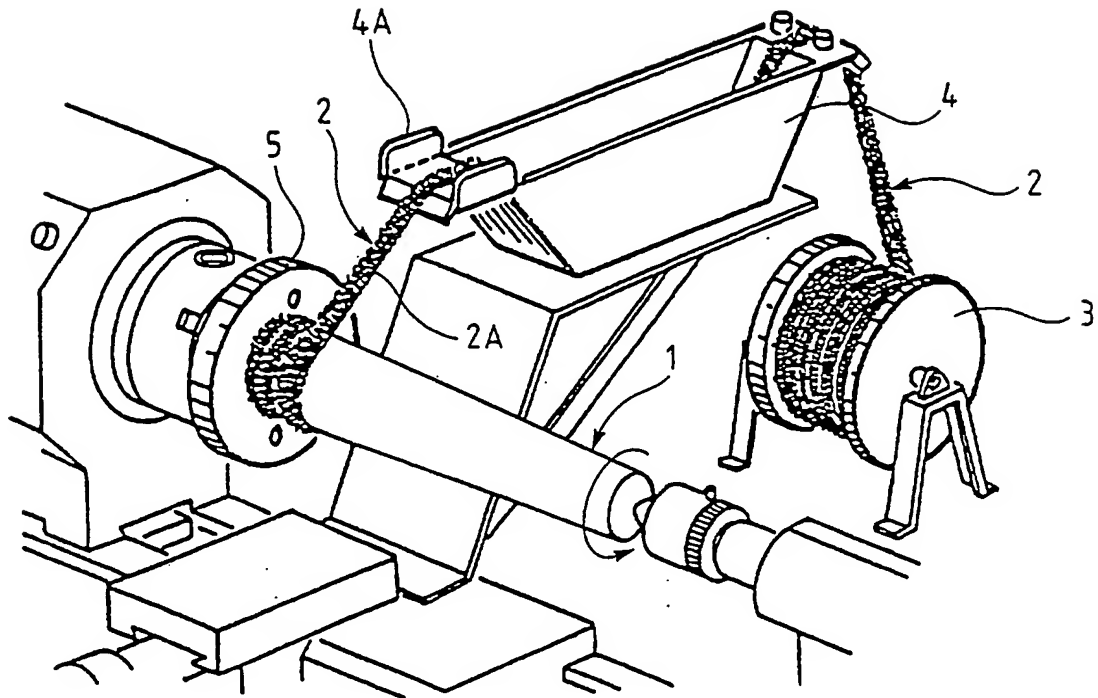


Fig.1



Fig.2

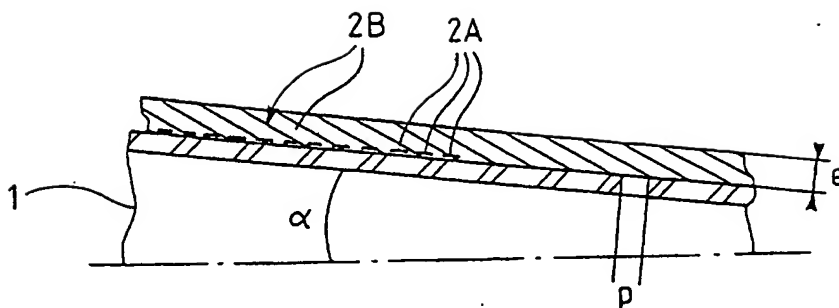


Fig.3

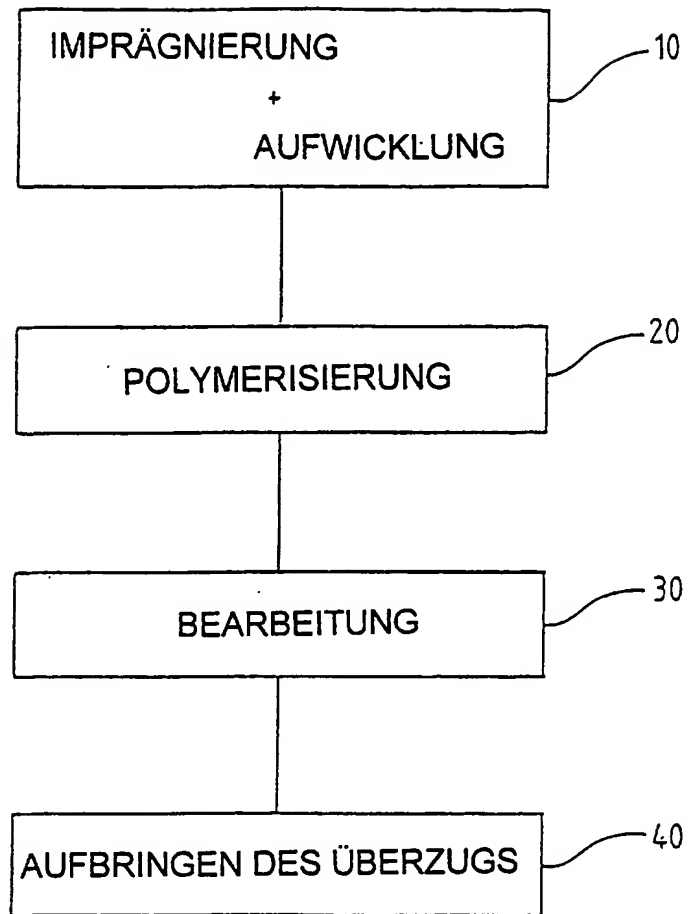


Fig. 4

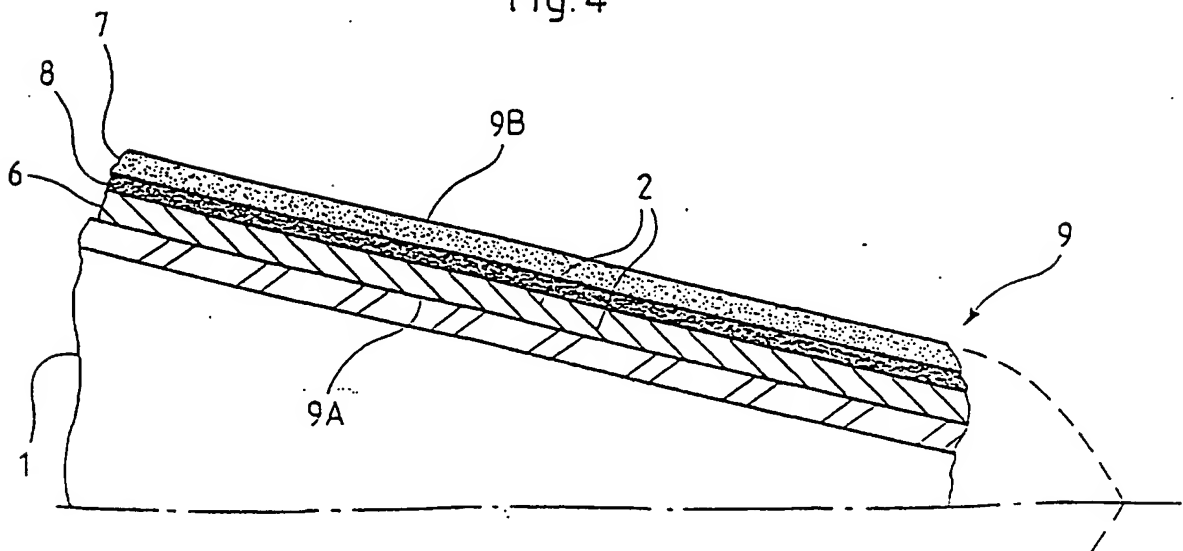


Fig. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.